

# PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

### NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 31 March 2000 (31.03.00)	
<b>International application No.</b> PCT/JP99/04694	<b>Applicant's or agent's file reference</b> HC146701
<b>International filing date (day/month/year)</b> 31 August 1999 (31.08.99)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 31 August 1998 (31.08.98)
<b>Applicant</b> UCHIDA, Takeshi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

23 February 2000 (23.02.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 G neva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b>  Maria Kirchner  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference HC146701	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/04694	International filing date (day/month/year) 31 August 1999 (31.08.99)	Priority date (day/month/year) 31 August 1998 (31.08.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01L 21/304		
Applicant HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 23 February 2000 (23.02.00)	Date of completion of this report 17 November 2000 (17.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04694

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/JP 99/04694

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

#### Claims 1 to 10

The invention disclosed in Claims 1 to 10 involves an inventive step relative to the documents cited in the international search report. None of the documents discloses an abrasive liquid for metal containing two different types of protective film-forming agent, nor is this feature obvious to a person skilled in the art.

#### Claims 11 to 14

The invention disclosed in Claims 11 to 14 involves an inventive step relative to the documents cited in the international search report. None of the documents discloses an abrasive liquid for metal wherein the relationship between the chemi-mechanical abrasion speed and the etching speed is stipulated, as described in Claim 11, nor is this feature obvious to a person skilled in the art.

#### Claims 15 to 22

The invention disclosed in Claims 15 to 22 involves an inventive step relative to the documents cited in the international search report. None of the documents discloses an abrasive liquid for metal containing a first protective film-forming agent and a second protective





**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.  
PCT/JP 99/04694

film-forming agent which supplements the forming of the protective film of the first protective film-forming agent, nor is this feature obvious to a person skilled in the art.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/JP 99/04694

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The conditions under which the chemi-mechanical abrasion speed and the etching speed are stipulated are unclear in the disclosures made in Claim 11.



REC'D 04 DEC 2000

WIPO PCT

PCT

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 HC146701	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P99/04694	国際出願日 (日.月.年) 31.08.99	優先日 (日.月.年) 31.08.98
国際特許分類 (IPC) Int.Cl <sup>7</sup> H01L21/304		
出願人 (氏名又は名称) 日立化成工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☒ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 23.02.00	国際予備審査報告を作成した日 17.11.00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 鈴木 充 電話番号 03-3581-1101 内線 3363	3 P 8916



## 1. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)という翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)という国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3という翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)





## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲	1-22	有
請求の範囲		無

進歩性 (I S)

請求の範囲	1-22	有
請求の範囲		無

産業上の利用可能性 (I A)

請求の範囲	1-22	有
請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

## 請求の範囲 1-10

請求の範囲 1-10 に記載された発明は、国際調査報告で引用された各文献に対して進歩性を有する。各文献には異なる2種類の保護膜形成剤を含む金属用研磨液について記載されておらず、しかもその点は、当業者といえども容易に想到し得ないものである。

## 請求の範囲 11-14

請求の範囲 1-10 に記載された発明は、国際調査報告で引用された各文献に対して進歩性を有する。各文献には、化学機械研磨速度とエッチング速度の関係について請求の範囲 11 に記載のように規定した金属用研磨液について記載されておらず、しかもその点は、当業者といえども容易に想到し得ないものである。

## 請求の範囲 15-22

請求の範囲 15-22 に記載された発明は、国際調査報告で引用された各文献に対して進歩性を有する。各文献には、第1の保護膜形成剤と、第1の保護膜形成剤が保護膜を形成するのを補助する第2の保護膜形成剤を含む金属用研磨液について記載されておらず、しかもその点は、当業者といえども容易に想到し得ないものである。



## Ⅶ. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

請求の範囲 11 の記載では、どのような条件下における化学機械研磨速度、エッチング速度について規定してるのか不明確である。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04694

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int. Cl. <sup>6</sup> H01L21/304, 21/308, C23F1/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. <sup>6</sup> H01L21/304, 21/308, C23F1/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, 5954997, A (CABOT CORP.), 09 December, 1996 (09.12.96) & JP, 11-21546, A & EP, 846742, A2 & WO, 98/26025, A1	1-22
Y	JP, 8-83780, A (TOSHIBA CORPORATION), 26 March, 1996 (26.03.96), Claims & US, 5770095, A	1-22
A	JP, 7-233485, A (TOSHIBA CORPORATION), 05 September, 1995 (05.09.95), Claims (Family: none)	1-22
A	JP, 9-55363, A (TOSHIBA CORPORATION), 25 February, 1997 (25.02.97), Claims (Family: none)	1-22
A	JP, 9-184081, A (Nippon Peroxide Co., Ltd.), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims (Family: none)	1-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 22 November, 1999 (22.11.99)		Date of mailing of the international search report 07 December, 1999 (07.12.99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.



1.



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 H01L 21/304, 21/308, C23F 1/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/13217</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月9日(09.03.00)</p>		
<table border="0"> <tr> <td data-bbox="99 394 808 1094"> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04694</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月31日(31.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/245616 1998年8月31日(31.08.98) 特願平10/351188 1998年12月10日(10.12.98)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.)(JP/J) 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo, (JP) 株式会社 日立製作所(HITACHI, LTD.)(JP/J) 〒100-8220 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 内田 剛(UCHIDA, Takeshi)(JP/J) 星野鉄哉(HOSHINO, Tetsuya)(JP/J) 上方康雄(KAMIGATA, Yasuo)(JP/J) 寺崎裕樹(TERAZAKI, Hiroki)(JP/J) 〒305-4247 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki, (JP)</p> </td> <td data-bbox="808 394 1518 1094"> <p>松沢 純(MATSUZAWA, Jun)(JP/J) 〒317-8555 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki, (JP) 本間喜夫(HONMA, Yoshio)(JP/J) 近藤誠一(KONDOH, Seiichi)(JP/J) 〒185-0014 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社 日立製作所 中央研究所内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 富田和子, 外(TOMITA, Kazuko et al.) 〒220-0004 神奈川県横浜市西区北幸2丁目9-10 横浜HSビル7階 Kanagawa, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04694</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月31日(31.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/245616 1998年8月31日(31.08.98) 特願平10/351188 1998年12月10日(10.12.98)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.)(JP/J) 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo, (JP) 株式会社 日立製作所(HITACHI, LTD.)(JP/J) 〒100-8220 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 内田 剛(UCHIDA, Takeshi)(JP/J) 星野鉄哉(HOSHINO, Tetsuya)(JP/J) 上方康雄(KAMIGATA, Yasuo)(JP/J) 寺崎裕樹(TERAZAKI, Hiroki)(JP/J) 〒305-4247 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki, (JP)</p>	<p>松沢 純(MATSUZAWA, Jun)(JP/J) 〒317-8555 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki, (JP) 本間喜夫(HONMA, Yoshio)(JP/J) 近藤誠一(KONDOH, Seiichi)(JP/J) 〒185-0014 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社 日立製作所 中央研究所内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 富田和子, 外(TOMITA, Kazuko et al.) 〒220-0004 神奈川県横浜市西区北幸2丁目9-10 横浜HSビル7階 Kanagawa, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04694</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月31日(31.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/245616 1998年8月31日(31.08.98) 特願平10/351188 1998年12月10日(10.12.98)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.)(JP/J) 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo, (JP) 株式会社 日立製作所(HITACHI, LTD.)(JP/J) 〒100-8220 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 内田 剛(UCHIDA, Takeshi)(JP/J) 星野鉄哉(HOSHINO, Tetsuya)(JP/J) 上方康雄(KAMIGATA, Yasuo)(JP/J) 寺崎裕樹(TERAZAKI, Hiroki)(JP/J) 〒305-4247 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki, (JP)</p>	<p>松沢 純(MATSUZAWA, Jun)(JP/J) 〒317-8555 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki, (JP) 本間喜夫(HONMA, Yoshio)(JP/J) 近藤誠一(KONDOH, Seiichi)(JP/J) 〒185-0014 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社 日立製作所 中央研究所内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 富田和子, 外(TOMITA, Kazuko et al.) 〒220-0004 神奈川県横浜市西区北幸2丁目9-10 横浜HSビル7階 Kanagawa, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>			
<p>(54) Title: ABRASIVE LIQUID FOR METAL AND METHOD FOR POLISHING</p> <p>(54) 発明の名称 金属用研磨液及び研磨方法</p> <p>(57) Abstract An abrasive liquid for a metal comprising (1) an oxidizing agent for a metal, (2) a dissolving agent for an oxidized metal, (3) a first protecting film-forming agent such as an amino acid or an azole which adsorbs physically on the surface of the metal and/or forms a chemical bond, to thereby form a protecting film, (4) a second protecting film-forming agent such as polyacrylic acid, polyamido acid or a salt thereof which assists the first protecting film-forming agent in forming a protecting film and (5) water; and a method for polishing.</p>				

本発明では、(1) 金属の酸化剤と、(2) 酸化金属溶解剤と、(3) アミノ酸やアゾール類といった、金属膜表面に物理的吸着及び／又は化学的結合を形成することにより保護膜を形成する第1の保護膜形成剤と、(4) ポリアクリル酸、ポリアミド酸又はその塩といった、第1の保護膜形成剤が保護膜を形成するのを補助する第2の保護膜形成剤と、(5) 水とを含有する金属用研磨液及び研磨方法が提供される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EES	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	EES	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FR	フランス	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HU	ハンガリー		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IN	インド	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KR	韓国	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク			RO	ルーマニア		



## 明細書

### 金属用研磨液及び研磨方法

#### 技術分野

本発明は、特に半導体装置の配線形成工程における研磨に使用するのに適した金属用研磨液及び研磨方法に関する。

#### 背景技術

近年、半導体集積回路（以下、LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下、CMPと記す）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号公報に開示されている。

また、最近ではLSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、

いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平 2 - 2 7 8 8 2 2 号公報に開示されている。

金属の CMP の一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下、研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

CMP に用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMP の進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌の第 1 3 8 巻 1 1 号（1 9 9 1 年発行）の 3 4 6 0 ～ 3 4 6 4 頁に開示されている。

固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を、酸化金属溶解剤により研磨液に溶解させてしまえば、固体砥粒による削り取りの効果が増すと考えられる。ただし、凹部の金属膜表面の酸化層も溶解（以下エッチングと記す）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護

膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解され、CMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

この様に酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度（すなわちCMPによる研磨速度）が向上するとともに、CMPされる金属層表面の損傷（ダメージ）も低減される効果が得られる。

しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、（１）埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿の様に窪む現象（以下ディッシングと記す）の発生、（２）固体砥粒に由来する研磨傷（スクラッチ）の発生、（３）研磨後の基体表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であること、（４）固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ、等の問題が生じる。

ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びベンゾトリアゾール（以下、BTAと記す）を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は、例えば特開平８－８３７８０号公報に記載されている。

しかし、BTAの保護膜形成効果は非常に高いため、エッチング速度のみならず研磨速度をも顕著に低下させてしまう。従って、エッチング速度を十分に低下させ、かつCMP速度を低下させないような保護膜形成剤を金属用研磨液に用いることが

望まれている。

## 発明の開示

本発明は、エッチング速度を十分に低下させ、高いCMP速度を維持しつつ、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターンを形成することのできる金属用研磨液及び研磨方法を提供するものである。

本発明の金属用研磨液は、金属を酸化するための酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第1の保護膜形成剤とは異なる第2の保護膜形成剤及び水を含む。

保護膜形成剤は金属表面に保護膜を形成するものである。

第1の保護膜形成剤としては、アンモニア、アルキルアミン、アミノ酸、イミン、アゾール等の含窒素化合物及びその塩、及びメルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも一種が好ましい。これら第1の保護膜形成剤は、金属膜表面に物理的吸着及び／又は化学的結合を形成することにより保護膜を形成する化合物である。

第2の保護膜形成剤としては、アルコール（すなわちアルコール性水酸基を有する化合物）、フェノール類（すなわちフェノール性水酸基を有する化合物）、エステル、エーテル、多糖類、アミノ酸塩、ポリカルボン酸及びその塩、ビニル系ポリマ、スルホン酸及びその塩、芳香族アミン、アミド、アゾ化合物並びにモリブデン化合物から選ばれた少なくとも一種が好ましい。これら第2の保護膜形成剤は、第1の保護膜形成剤が保護膜を

形成するのを補助する化合物である。

酸化剤としては、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

酸化金属溶解剤としては、有機酸、そのアンモニウム塩及び硫酸から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

本発明では、保護膜形成剤のうちの第2の保護膜形成剤を含ませずに10nm/分以下のエッチング速度に抑制する効果を発現するに必要な第1の保護膜形成剤の添加濃度Aに対し、第2の保護膜形成剤を添加することによって前記濃度Aよりも低濃度の第1の保護膜形成剤を含有させて10nm/分以下のエッチング速度に抑制する効果を発現可能にした金属用研磨液が提供される。すなわち、この場合、第2の保護膜形成剤は、エッチング速度を10nm/分以下に抑制するのに必要な第1の保護膜形成剤の添加量を減少させる化合物である。

本発明の研磨方法は、上述した本発明の金属用研磨液中で被研磨物表面の金属膜を研磨することにより除去する研磨方法である。除去対象の金属膜には、銅、銅合金、銅酸化物、銅合金酸化物などが適している。そこで、本発明では、上述の金属用研磨液を用いて、銅、銅合金、銅酸化物及び銅合金酸化物のうちから選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去する研磨方法が提供される。

本発明では性質の異なる第1及び第2の保護膜形成剤を組み合わせることにより、CMP速度は維持しつつ、エッチング速度を十分に低下させた研磨液とそれを用いた研磨方法を提供す

る。第1の保護膜形成剤は銅とキレート錯体を生じやすいもの、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、ベンゾトリアゾール等を用いる。これらの金属表面保護膜形成効果は極めて強く、例えば金属用研磨液中に0.5重量%以上を含ませると、銅合金膜はエッチングはおろかCMPすらされなくなる。

これに対して本発明者らは、第1の保護膜形成剤とは異なる第2の保護膜形成剤を併用することにより、第1の保護膜形成剤の添加濃度が低くとも十分に低いエッチング速度に抑制できることを見出した。しかもこの様な研磨液を用いた場合は、エッチング速度は低下してもCMP速度はあまり低下しないという好ましい特性が得られることが分かった。加えて第1の保護膜形成剤と第2の保護膜形成剤とを併用することにより、研磨液に固体砥粒を含ませなくとも実用的なCMP速度での研磨が可能になることを見出した。これは従来の固体砥粒の摩擦による削り取りの効果に対して研磨パッドの摩擦による削り取りが発現されたためと考えられる。

抑制すべきエッチング速度の値としては10nm/分以下に抑制できれば好ましい平坦化効果が得られることが分かった。CMP速度の低下が許容できる範囲であればエッチング速度はさらに低い方が望ましく、5nm/分以下に抑制できれば例えば50%程度の過剰CMP（金属膜をCMP除去に必要な時間の1.5倍のCMPを行うこと）を行ってもディッシングは問題とならない程度に留まる。さらにエッチング速度を1nm/分以下に抑制できれば、100%以上の過剰CMPを行ってもディッシングは問題とならない。

なお、本明細書におけるエッチング速度は、研磨液中に被研

磨物を浸し、研磨液を液温 25℃、攪拌速度 100 rpm で攪拌したときの、被研磨物表面の金属膜（スパッタリングにより形成された銅膜）がエッチングされる速度であり、浸漬前後の金属膜厚差を電気抵抗値から換算して求め、これを浸漬時間で割って求めた速度である。

また、CMP 速度（すなわち化学機械研磨速度）は、研磨圧力 210 g/cm<sup>2</sup>、被研磨物と研磨定盤との相対速度 36 m/分、液温 25℃の条件で、被研磨物表面の金属膜（スパッタリングにより形成された銅膜）を研磨し、研磨前後の金属膜厚差を電気抵抗値から換算して求め、これを処理時間で割って求めた速度である。

本発明によれば、第 1 の保護膜形成剤のみを用いた研磨液とは異なり、固体砥粒による強い機械的摩擦に頼らなくとも、それよりもはるかに柔らかい研磨パッドとの摩擦によって CMP 平坦化を実現することができる。

さらに、本発明では、本発明の金属用研磨液を用いて、表面に凹部を有する基体上に銅、銅合金（銅／クロム等）などを含む金属膜を形成・充填した基体を研磨する研磨方法が提供される。このような基体を本発明の研磨液を用いて CMP すると、基体の凸部の金属膜が選択的に CMP され、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明の研磨液では、実質的に固体砥粒を含まなくともよく、固体砥粒よりもはるかに機械的に柔らかい研磨パッドとの摩擦によって CMP が進むために研磨傷は劇的に低減される。

本発明の金属用研磨液は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第 1 の保護膜形成剤、第 2 の保護膜形成剤及び水を必須成分とする。

固体砥粒は実質的に含まれなくともよいが、使用することもできる。

つぎに、本発明の金属用研磨液に含まれる各成分の具体例について説明する。

金属の酸化剤としては、過酸化水素 ( $H_2O_2$ )、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられる。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないもので、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましいが、オゾン水は組成の時間変化が激しいことから、上に挙げた酸化剤のうち、過酸化水素が最も好ましい。ただし、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は、不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

酸化金属溶解剤は、水溶性のものが望ましい。水溶性酸化金属溶解剤には、

ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3, 3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の有機酸、

これら有機酸のアンモニウム塩や、過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等のアンモニウム塩類、

硫酸、クロム酸等の無機酸、及び、アンモニア錯体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、いずれかを組み合わせ



せて用いてもよい。

銅、銅合金、銅酸化物及び／又は銅合金酸化物からなる金属層を含む積層膜に対しては、これらのうち、ギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が好適である。これらは後述の第1及び第2の保護膜形成剤とのバランスが得やすい点で好ましい。特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸については実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

第1の保護膜形成剤としては、

アンモニア；

ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン等のアルキルアミンや、エチレンジアミン四酢酸（以下、EDTAと略す）、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及びキトサン等のアミン；

グリシン、L-アラニン、 $\beta$ -アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3, 5-ジヨード-L-チロシン、 $\beta$ -(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-シスチン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-シスチン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-シスチン、4-アミノ酪酸、L-ア

スパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 $\delta$ -ヒドロキシー-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アパミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシンII及びアンチバイン等のアミノ酸；

ジチゾン、クプロイン（2，2'-ビキノリン）、ネオクプロイン（2，9-ジメチル-1，10-フェナントロリン）、バソクプロイン（2，9-ジメチル-4，7-ジフェニル-1，10-フェナントロリン）及びキュペラゾン（ビスシクロヘキサノンオキサリルヒドラゾン）等のイミン；

ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、1，2，3-トリアゾール、1，2，4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1，2，4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2，3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1，2，3-ベンゾチアゾリル-1-メチル)-N-(1，2，4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキ

シルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス  
〔（１－ベンゾトリアゾリル）メチル〕ホスホン酸等のアゾー  
ル；

ノニルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、トリアジンチ  
オール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール等の  
メルカプタン；及び、

グルコース、セルロース等の糖類が挙げられる。これらは単  
独で用いてもよく、適宜組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、キトサン、エチレンジアミン四酢酸、Ｌ－  
トリプトファン、キュペラゾン、トリアジンジチオール、ベン  
ゾトリアゾール、４－ヒドロキシベンゾトリアゾール、４－カ  
ルボキシル－１Ｈ－ベンゾトリアゾールブチルエステル、トリ  
ルトリアゾール及びナフトトリアゾールが、高いＣＭＰ速度と  
低いエッチング速度を両立する上で好ましい。特に、ベンゾト  
リアゾール及びその誘導体が好適である。ベンゾトリアゾール  
誘導体には、上述したアゾールなどが挙げられる。

第２の保護膜形成剤としては、

１－プロパノール、２－プロパノール、２－プロピン－１－  
オール、アリルアルコール、エチレンジアノヒドリン、１－ブ  
タノール、２－ブタノール、（Ｓ）－（＋）－２－ブタノール、  
２－メチル－１－プロパノール、ｔ－ブチルアルコール、パー  
フルオロ－ｔ－ブチルアルコール、クロチルアルコール、１－  
ペンタノール、２，２－ジメチル－１－プロパノール、２－メ  
チル－２－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、Ｓ－ア  
ミルアルコール、１－ヘキサノール、４－ヒドロキシ－４－メ  
チル－２－ペンタノン、４－メチル－２－ペンタノール、シク

ロヘキサノール、DL-3-ヘキシルアルコール、1-ヘプタノール、2-エチルヘキシルアルコール、(S)-(+)-2-オクタノール、1-オクタノール、DL-3-オクチルアルコール、2-ヒドロキシベンジルアルコール、2-ニトロベンジルアルコール、3,5-ジヒドロキシベンジルアルコール、3,5-ジニトロベンジルアルコール、3-フルオロベンジルアルコール、3-ヒドロキシベンジルアルコール、4-フルオロベンジルアルコール、4-ヒドロキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、m-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、m-アミノベンジルアルコール、m-ニトロベンジルアルコール、o-アミノベンジルアルコール、o-ヒドロキシベンジルアルコール、p-ヒドロキシベンジルアルコール、p-ニトロベンジルアルコール、2-(p-フルオロフェニル)エタノール、2-アミノフェネチルアルコール、2-メトキシベンジルアルコール、2-メチル-3-ニトロベンジルアルコール、2-メチルベンジルアルコール、2-ニトロフェネチルアルコール、2-フェニルエタノール、3,4-ジメチルベンジルアルコール、3-メチル-2-ニトロベンジルアルコール、3-メチル-4-ニトロベンジルアルコール、3-メチルベンジルアルコール、4-フルオロフェネチルアルコール、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジルアルコール、4-メトキシベンジルアルコール、4-メチル-3-ニトロベンジルアルコール、5-メチル-2-ニトロベンジルアルコール、DL- $\alpha$ -ヒドロキシエチルベンゼン、o-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、p-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、p-アミノフェネチルアルコール、p-ヒドロキシフェ

ニルエタノール、p-メチルベンジルアルコール及びS-フェネチルアルコール等のアルコール；

4-メチルフェノール、4-エチルフェノール及び4-プロピルフェノール等のフェノール；

グリセリンエステル、ソルビタンエステル、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、3-エトキシプロピオン酸及びアラニンエチルエステル等のエステル；

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリエチレングリコール、アルキルポリエチレングリコールアルキルエーテル、アルキルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリエチレングリコール、アルケニルポリエチレングリコールアルキルエーテル、アルケニルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリプロピレングリコール、アルキルポリプロピレングリコールアルキルエーテル、アルキルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリプロピレングリコール、アルケニルポリプロピレングリコールアルキルエーテル及びアルケニルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル等のエーテル；

アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、カードラン及びプルラン等の多糖類；

グリシンアンモニウム塩及びグリシナトリウム塩等のアミノ酸塩；

ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ（p-スチレンカルボン酸）、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；

ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ；

メチルタウリン酸アンモニウム塩、メチルタウリン酸ナトリウム塩、硫酸メチルナトリウム塩、硫酸エチルアンモニウム塩、硫酸ブチルアンモニウム塩、ビニルスルホン酸ナトリウム塩、1-アリルスルホン酸ナトリウム塩、2-アリルスルホン酸ナトリウム塩、メトキシメチルスルホン酸ナトリウム塩、エトキシメチルスルホン酸アンモニウム塩、3-エトキシプロピルスルホン酸ナトリウム塩、メトキシメチルスルホン酸ナトリウム塩、エトキシメチルスルホン酸アンモニウム塩、3-エトキシプロピルスルホン酸ナトリウム塩及びスルホコハク酸ナトリウム塩等のスルホン酸及びその塩；アニリン、N，N-ジメチルアニリン及びベンジルアミン等の芳香族アミン；プロピオンアミド、アクリルアミド、メチル尿素、ニコチンアミド、コハク酸アミド、フェニル酢酸アミド、ピリジン-4-カルボキサミド、N，N'-ジベンジル-L-酒石酸アミド及びスルファニルアミド等のアミド；

1, 1' - アゾビス (シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、  
1, 1' - アゾビス (1 - アセトキシ - 1 - フェニルエタン)、  
2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2,  
2' - アゾビス (4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニト  
リル)、2, 2' - アゾビス (イソ酪酸) ジメチル、2, 2'  
- アゾビス (イソブチロニトリル)、2 - [2 - (3, 5 - ジ  
ブロモピリジル) アゾ] - 5 - ジメチルアミノ安息香酸、4,  
4' - アゾビス (4 - シアノ吉草酸)、4, 4' - アゾキシア  
ニソール、アゾキシメタン、アゾベンゼン、アゾキシベンゼン、  
アゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸ジイソプロピル、ア  
ゾジカルボン酸ジ (t - ブチル)、フェナジン、マラカイトグ  
リーン、メチルオレンジ、コンゴレッド及びクリスタルバイ  
オレット等のアゾ化合物；並びに、

モリブデン (VI) 酸二ナトリウム二水和物及び七モリブデン  
(VI) 酸六アンモニウム四水和物等のモリブデン化合物等が挙  
げられる。これらは単独で用いてもよく、適宜組み合わせて用  
いてもよい。

適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合は、  
アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染  
は望ましくないため、酸又はそのアンモニウム塩が望ましい。  
ただし、基体がガラス基板等である場合はその限りではない。

これらのうち、2 - メチル - 3 - ニトロベンジルアルコール、  
ポリプロピレングリコール、ポリアスパラギン酸、ポリリンゴ  
酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アン  
モニウム、ポリメタクリル酸アンモニウム、ポリアミド酸、ポ  
リアミド酸アンモニウム、ポリアクリルアミド、メチルタウリ

ン酸ナトリウム、ベンジルアミン、ニコチンアミド、スルファニルアミド、コンゴレッド、セモリブデン（VI）酸六アンモニウム四水和物が、高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましく、とりわけ、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアミド酸、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリメタクリル酸アンモニウム、ポリアミド酸アンモニウム及びポリアクリルアミドが好ましい。

本発明を適用する金属膜としては、銅、銅合金、銅酸化物及び銅合金酸化物（以下、これらを合わせて銅合金という）から選ばれた少なくとも1種を含む積層膜である。

また、本発明では、CMP速度が100nm／分以上、エッチング速度が10nm／分以下である金属用研磨液が提供される。このような特性を有する研磨液は、本発明により始めて実現されたものであり、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤及び水を含み、さらに、第1の保護膜形成剤と、当該第1の保護膜形成剤とは異なる第2の保護膜形成剤とを組み合わせることであり、達成することができる。

つぎに、用いることのできる第1の保護膜形成剤と第2の保護膜形成剤との組合せを第1の保護膜形成剤／第2の保護膜形成剤として示す。なお、これらの組合せは単なる例示であり、本発明はこれらに限定されるものではない。必要に応じて、適宜他の組合せを用いてもよい。

CMP速度が100nm／分以上、エッチング速度が10nm／分以下となる組合せとしては、例えば、キュペラゾン／ポリリンゴ酸、キュペラゾン／ポリアスパラギン酸、キュペラゾン／ポリアクリルアミド、L-トリプトファン／ポリアクリル



アミド、 $\text{L-トリプトファン}$ ／ポリアクリル酸アンモニウム、 $\text{L-トリプトファン}$ ／ポリリンゴ酸、ベンゾトリアゾール／ポリアクリルアミド、ベンゾトリアゾール／ポリアクリル酸アンモニウム、ナフトトリアゾール／ポリリンゴ酸、ナフトトリアゾール／2-メチル-3-ニトロベンジルアルコール、トリアジンジチオール／ポリアスパラギン酸、トリアジンジチオール／ポリアクリルアミドなどが挙げられる。

また、CMP速度が $100\text{ nm/分}$ 以上、エッチング速度が $1\text{ nm/分}$ 以下になる組合せとしては、 $\text{キュペラゾン}$ ／ポリアクリルアミド、 $\text{L-トリプトファン}$ ／ポリアクリルアミド、 $\text{L-トリプトファン}$ ／ポリアクリル酸アンモニウム、ベンゾトリアゾール／ポリアクリルアミド、ベンゾトリアゾール／ポリアクリル酸アンモニウム、ナフトトリアゾール／ポリリンゴ酸、トリアジンジチオール／ポリアスパラギン酸、トリアジンジチオール／ポリアクリルアミドなどが挙げられる。

CMP速度が $250\text{ nm/分}$ 以上、エッチング速度が $10\text{ nm/分}$ 以下となる組合せとしては、 $\text{キュペラゾン}$ ／ポリリンゴ酸などが挙げられる。

つぎに、各成分の配合量について説明する。

酸化剤成分の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水の総量 $100\text{ g}$ に対して、 $0.003\text{ mol} \sim 0.7\text{ mol}$ とすることが好ましく、 $0.03\text{ mol} \sim 0.5\text{ mol}$ とすることがより好ましく、 $0.2\text{ mol} \sim 0.3\text{ mol}$ とすることが特に好ましい。この配合量が $0.003\text{ mol}$ 未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、 $0.7\text{ mol}$ を超えると、研磨面に荒れが生じる

傾向がある。

本発明における酸化金属溶解剤成分の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水の総量100gに対して、0～0.005molとすることが好ましく、0.00005mol～0.0025molとすることがより好ましく、0.0005mol～0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

第1の保護膜形成剤の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水の総量100gに対して0.0001mol～0.05molとすることが好ましく0.0003mol～0.005molとすることがより好ましく、0.0005mol～0.0035molとすることが特に好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.05molを超えるとCMP速度が低くなってしまう傾向がある。

第2の保護膜形成剤の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水の総量100gに対して0.001～0.3重量%とすることが好ましく0.003重量%～0.1重量%とすることがより好ましく0.01重量%～0.08重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、エッチング抑制において第1の保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり0.3重量%を超えるとCMP速度が低下してしまう傾向がある。

本発明の研磨液及び研磨方法における効果発現の作用機序は明らかではないが、第1及び第2の保護膜形成剤を併用したこ

とにより、エッチングは抑制するものの、研磨パッドによる摩擦に対しては金属表面保護膜として機能せずにCMPが進行するものと推定される。

一般に、CMPにおいては研磨傷の発生の度合いは固体砥粒の粒径や粒径分布や形状に依存し、絶縁膜の削れによる膜厚減少（以下、エロージョンと記す）や平坦化効果の劣化は、やはり固体砥粒の粒径や研磨パッドの物理的性質に依存し、金属膜、特に銅膜表面をBTAで処理した場合、金属膜のディッシングは研磨パッドの硬さや研磨液の化学的性質に依存すると考えられる。すなわち、硬い固体砥粒はCMPの進行には必要ではあるが、CMPにおける平坦化効果やCMP面の完全性（研磨傷等の損傷がないこと）を向上させるためには望ましくない。平坦化効果は実際には固体砥粒よりも柔らかい研磨パッドの特性に依存していることが分かる。

このことより、本発明は、固体砥粒がなくともCMPを進行させることができるという点で、銅合金のCMP、引いてはそれを用いた埋め込みパターンの形成に極めて望ましいと考えられる。

なお、第1の保護膜形成剤は、金属表面に強固な保護膜を形成する作用を備える。例えば、BTAを含む液に銅合金膜表面をさらすと、銅(Cu)もしくはその酸化物とBTAとの反応により、Cu(I)BTA又はCu(II)BTAの構造を主骨格とするポリマ状錯化合物皮膜が形成されることが考えられる。この皮膜はかなり強固で、BTA0.5重量%を含む金属用研磨液を用いた場合、当該研磨液に固体砥粒が含まれていたとしても、一般にはほとんど研磨されない。

一方、第 1 の保護膜形成剤を用いず、第 2 の保護膜形成剤のみを単独で用いて金属用研磨液を調製した場合、特にエッチング速度の抑制が困難となり、保護効果が十分でない。

この様に第 1 の保護膜形成剤と第 2 の保護膜形成剤とは、その作用が異なっており、保護膜形成剤の種類に応じて異なる種類の保護膜が形成される。本発明は、上述の第 1 及び第 2 の保護膜形成剤を組み合わせることで用いることにより、エッチング速度の抑制と CMP 速度維持とを両立でき、しかも固体砥粒による強い摩擦をも不要になるという新たな知見に基づくものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

##### 実施例 1 ～ 12、比較例 1 ～ 5

##### 《研磨液調製方法》

D L - リンゴ酸（試薬特級） 0.15 重量部に水 70 重量部を加えて溶解し、これに第 1 の保護膜形成剤 0.2 重量部をメタノール 0.8 重量部に溶解させた溶液を加えた後、さらに第 2 の保護膜形成剤 0.05 重量部を加え、最後に過酸化水素水（試薬特級、30% 水溶液） 33.2 重量部を加えて金属用研磨液を得た。なお、各実施例及び比較例において用いた保護膜形成剤を、表 1 に示す。

次に、得られた研磨液を用いて、被研磨物を研磨した。研磨条件等はつぎの通りである。

## 《研磨条件》

被研磨基板：厚さ  $1\ \mu\text{m}$  の銅膜を形成したシリコン基板

研磨パッド：I C 1 0 0 0（ロデール社製）

研磨圧力： $210\ \text{g}/\text{cm}^2$

基体と研磨定盤との相対速度： $36\ \text{m}/\text{分}$

## 《研磨品評価項目》

CMP速度：銅膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求め、処理時間で割って求めた。処理時間は1分とした。

エッチング速度：上述の被研磨基板と同様の基板を別途用意し、室温（ $25\ ^\circ\text{C}$ ）で攪拌（攪拌速度  $100\ \text{rpm}$ ）しながら研磨液に浸漬させて、浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算し、浸漬時間で割って求めた。浸漬時間は10分とした。

また、実際のCMP特性を評価するため、絶縁層中に深さ  $0.5\ \mu\text{m}$  の溝を形成して公知のスパッタ法によって銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板についても基体として用いてCMPを行った。CMP後の基体の目視、光学顕微鏡観察、及び電子顕微鏡観察によりエロージョン及び研磨傷発生の有無を確認した。その結果、エロージョン及び研磨傷の発生は見られなかった。実施例1～11及び比較例1～5における、CMP速度及びエッチング速度の評価結果を表1に示す。

表1

	第1の保護膜形成剤	第2の保護膜形成剤	CPS速度	エッチング速度
実施例1	キュペラゾン	ポリリンゴ酸	281	3.5
実施例2	キュペラゾン	ポリアスパラギン酸	234	1.9
実施例3	キュペラゾン	ポリアクリルアミド	187	0.3
実施例4	L-トリプトファン	ポリアクリルアミド	219	0.9
実施例5	L-トリプトファン	ポリアクリル酸アンモニウム	210	0.7
実施例6	L-トリプトファン	ポリリンゴ酸	252	2.2
実施例7	ベンゾトリアゾール	ポリアクリル酸アンモニウム	185	0.2
実施例8	ベンゾトリアゾール	ポリアクリルアミド	196	0.4
実施例9	ナフトトリアゾール	ポリリンゴ酸	203	0.5
実施例10	ナフトトリアゾール	2-メチル-3-ニトロベンジル アルコール	212	1.1
実施例11	トリアジンジチオール	ポリアスパラギン酸	186	0.4
実施例12	トリアジンジチオール	ポリアクリルアミド	224	1.0
比較例1	キュペラゾン	(なし)	255	15.3
比較例2	L-トリプトファン	(なし)	287	10.3
比較例3	ベンゾトリアゾール	(なし)	93	2.4
比較例4	ナフトトリアゾール	(なし)	72	2.1
比較例5	トリアジンジチオール	(なし)	98	4.8

## 実施例 1 3

D L-リンゴ酸（試薬特級）0.15重量部に水70重量部を加えて溶解し、これに、B T A 0.1重量部をメタノール0.8重量部に溶解した溶液を加えた後、さらにポリアクリル酸アンモニウム0.025重量部を40%水溶液として加え、最後に過酸化水素水（試薬特級、30%水溶液）33.2重量部を加えて、金属用研磨液を得た。本実施例では、酸化金属溶解剤として水溶性の高い有機酸であるD L-リンゴ酸を用い、第2の保護膜形成剤としては水溶性のポリアクリル酸アンモニウム塩を用いた。

この金属用研磨液を用い、実施例1と同様の条件でCMP実験を行ったところ、CMP速度が287nm/分、エッチング速度も3.6nm/分といずれも良好であった。ただし、溝パ

ターンが形成された基体については所定の厚さをCMP除去するのに必要なCMP時間よりも50%余計にCMP研磨して電子顕微鏡観察した結果、幅10 $\mu$ mの溝部（埋め込み配線となる部分）でのディッシングは約200nmであった。ディッシングを100nm以下に抑制するためには過剰CMP時間を20%にとどめる必要があった。エロージョン及び研磨傷は発生しなかった。

#### 実施例 14

DL-リンゴ酸（試薬特級）0.15重量部に水70重量部を加えて溶解し、これに、BTA0.2重量部をメタノール0.8重量部に溶解した溶液を加えた後、さらにポリアクリル酸アンモニウム塩0.125重量部を40%水溶液として加え、最後に過酸化水素水（試薬特級、30%水溶液）33.2重量部を加えて、金属用研磨液を得た。本実施例では、酸化金属溶解剤として水溶性の高い有機酸であるDL-リンゴ酸を用いており、第2の保護膜形成剤としては水溶性のポリアクリル酸アンモニウム塩を用いている。

この金属用研磨液を用いて、実施例1と同様の条件でCMP実験を行った。その結果、CMP速度が185nm/分と高く、エッチング速度は0.2nm/分と低い結果を得た。また、実際に溝パターンが形成された基体についても上記CMP条件と同様にしてCMPを施し上述のように観察を行ったところ、過剰CMPを50%相当の時間行ってもディッシングは50nm以下で、エロージョン及び研磨傷は発生しなかった。

### 実施例 1 5

D L - リンゴ酸の代わりに D L - 酒石酸を用いた他は、実施例 1 4 と同様にして金属用研磨液を調製し、実施例 1 と同様にして C M P 実験を行った。その結果、研磨速度は 1 9 4 n m / 分と高く、エッチング速度が 0 . 8 n m / 分であった。また、実施例 1 3 と同様の溝パターンが形成された基体を C M P した後、基板を観察したところ、過剰 C M P 研磨を 5 0 % 相当の時間を行った場合のディッシングは約 7 0 n m で、エロージョン及び研磨傷は発生しなかった。

### 実施例 1 6

D L - リンゴ酸の代わりにクエン酸を用いた他は、実施例 1 3 と同様にして金属用研磨液を調製し、実施例 1 と同様にして C M P 実験を行った。その結果、C M P 速度は 2 1 3 n m / 分と高かったが、エッチング速度が 4 . 6 n m / 分とやや劣っていた。また、実施例 1 3 と同様の溝パターンが形成された基体に 3 0 % 相当の時間を過剰 C M P した後の観察の結果、ディッシングは約 1 5 0 n m 以下で、エロージョン及び研磨傷は発生しなかった。

### 比較例 6

ポリアクリル酸アンモニウムを添加しない他は、実施例 1 3 と同様にして金属用研磨液を調製し、実施例 1 と同様にして C M P 実験を行った。その結果、C M P 速度は 1 4 0 n m / 分と少し劣る程度であったが、エッチング速度が 1 0 . 3 n m / 分と劣っていた。また、実施例 1 3 と同様の溝パターンが形成さ



れた基体を、30%相当の時間分過剰にCMP研磨した後、基体表面を観察した結果、ディッシングは約300nmに増加した。エロージョン及び研磨傷は観察されなかった。

#### 比較例 7

ポリアクリル酸アンモニウムを用いないことと、ベンゾトリアゾールの添加量を0.1重量部から0.2重量部に増やしたことの他は、実施例13と同様にして金属用研磨液を調製し、これを用いて、実施例1と同様にしてCMP実験を行った。

その結果、エッチング速度は2.4nm/分と良好であったが、CMP速度は93nm/分と劣っていた。また、実施例13と同様の溝パターンが形成された基体に対して30%相当の時間分過剰にCMP研磨を施した後、基体表面を観察した結果、ディッシングは約150nmと十分に満足できる値ではなかった。エッチング速度は低かったがCMP速度も低く、CMPに長時間を要したためと考えられる。エロージョン及びスクラッチは発生しなかった。

これら実施例及び比較例により、第1の保護膜形成剤のみを所定濃度に添加して10nm/分以下のエッチング速度に抑制する効果を、第2の保護膜形成剤を併用することによって、第1の保護膜形成剤がより低濃度であっても達成でき、しかもより高いCMP速度を維持するという効果が発現された。これにより、ディッシング、エロージョンや研磨傷の発生を抑制し、かつ、高いCMP速度で信頼性の高い埋め込みパターンを形成することが可能であることが分かった。

### 産業上の利用可能性

上述のように、本発明によれば、エッチング速度を十分に低下させ、高いCMP速度を維持し信頼性の高い埋め込みパターンを形成することができる。

## 請求の範囲

1. 酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第1の保護膜形成剤とは異なる第2の保護層形成剤及び水を含む金属用研磨液。

2. 上記第1の保護膜形成剤が、

アンモニア、アミン、アミノ酸、イミン、アゾール、メルカプタン及び糖類のうちから選ばれた少なくとも1種である、請求項1記載の金属用研磨液。

3. 上記第1の保護膜形成剤が、

ベンゾトリアゾール及びその誘導体のうちから選ばれた少なくとも1種である請求項2記載の金属用研磨液。

4. 上記第1の保護膜形成剤は、

金属膜表面に物理的吸着及び／又は化学的結合を形成することにより保護膜を形成する化合物である、請求項1記載の金属用研磨液。

5. 上記第2の保護膜形成剤が、

アルコール性又はフェノール性水酸基を有する化合物、エステル、エーテル、多糖類、アミノ酸塩、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸塩、ビニル系ポリマ、アミド、アゾ化合物及びモリブデン化合物である、請求項1記載の金属用研磨液。

6. 上記第2の保護膜形成剤が、

ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアミド酸、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリメタクリル酸アンモニウム、ポリアミド酸アンモニウム及びポリアクリルアミドのうちから選ばれた少なくとも1種である請求項5記載の金属用研磨液。

7. 上記第2の保護膜形成剤が、

第1の保護膜形成剤が保護膜を形成するのを補助する化合物である、請求項1記載の金属用研磨液。

8. 上記酸化剤が、

過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水のうちから選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の金属用研磨液。

9. 上記酸化金属溶解剤が、

有機酸、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸のうちから選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の金属用研磨液。

10. 上記酸化金属溶解剤が、

リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム及びクエン酸アンモニウムのうちから選ばれた少なくとも1種である請求項9記載の金属用研磨液。

11. 化学機械研磨速度が100nm/分以上、

エッチング速度が10nm/分以下である金属用研磨液。

1 2. 上記エッチング速度が 1 nm/分以下である、請求項 1 記載の金属用研磨液。

1 3. 上記化学機械研磨速度が 250 nm/分以上である、請求項 1 記載の金属用研磨液。

1 4. 酸化剤、酸化金属溶解剤、第 1 の保護膜形成剤、第 1 の保護膜形成剤とは異なる第 2 の保護層形成剤及び水を含む請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の金属用研磨液。

1 5. 金属膜表面に物理的吸着及び／又は化学的結合を形成することにより保護膜を形成する化合物である第 1 の保護膜形成剤と、

第 1 の保護膜形成剤が保護膜を形成するのを補助する化合物である第 2 の保護膜形成剤とを含む金属用研磨液。

1 6. 銅、銅合金、銅酸化物、及び、銅合金酸化物のうちの少なくともいずれかを含む金属を研磨するための、請求項 1、1 1 又は 1 5 記載の金属用研磨液。

1 7. 実質的に砥粒を含まない、請求項 1、1 1 又は 1 5 記載の金属用研磨液。

1 8. 上記第 2 の保護膜形成剤は、  
エッチング速度を 10 nm/分以下に抑制するのに必要な第

1 の保護膜形成剤の添加量を減少させる化合物である請求項 1 記載の金属用研磨剤。

19. 請求項 1、11 又は 15 記載の金属用研磨液中で被研磨物表面の金属膜を研磨することにより除去する研磨方法。

20. 上記金属膜は、

銅、銅合金、銅酸化物、及び、銅合金酸化物のうちの少なくともいずれかを含む請求項 19 記載の研磨方法。

21. 上記被研磨物は、

表面に、銅、銅合金、銅酸化物、及び、銅合金酸化物のうちの少なくともいずれかを含む金属層を備える積層膜を備え、

上記研磨方法は、

上記積層膜から、上記金属層の少なくとも一部を除去する方法である、請求項 19 記載の研磨方法。

22. 上記金属用研磨液が実質的に砥粒を含まない、請求項 19 記載の研磨方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04694

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/304, 21/308, C23F1/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/304, 21/308, C23F1/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, 5954997, A (CABOT CORP.), 09 December, 1996 (09.12.96) & JP, 11-21546, A & EP, 846742, A2 & WO, 98/26025, A1	1-22
Y	JP, 8-83780, A (TOSHIBA CORPORATION), 26 March, 1996 (26.03.96), Claims & US, 5770095, A	1-22
A	JP, 7-233485, A (TOSHIBA CORPORATION), 05 September, 1995 (05.09.95), Claims (Family: none)	1-22
A	JP, 9-55363, A (TOSHIBA CORPORATION), 25 February, 1997 (25.02.97), Claims (Family: none)	1-22
A	JP, 9-184081, A (Nippon Peroxide Co., Ltd.), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims (Family: none)	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 November, 1999 (22.11.99)	Date of mailing of the international search report 07 December, 1999 (07.12.99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

✓

✓

✓

✓



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/304, 21/308, C23F1/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/304, 21/308, C23F1/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 5954997, A (CABOT CORP.) 9. 12 月. 1996 (09. 12. 96) & JP, 11-21546, A & EP, 846742, A2&WO, 98/26025, A1	1-22
Y	JP, 8-83780, A (株式会社東芝) 26. 3月. 1996 (26. 03. 96) 特許請求の範囲 & US, 5770095, A	1-22
A	JP, 7-233485, A (株式会社東芝) 5. 9月. 1995 (05. 09. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 11. 99

国際調査報告の発送日

07.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 充

印

3 P

.8916

電話番号 03-3581-1101 内線 3363

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 9-55363, A (株式会社東芝) 25. 2月. 1997 (25. 02. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	J P, 9-184081, A (日本パーオキサイド株式会社) 15. 7月. 1997 (15. 07. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22

PCT

## 国際調査報告



(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
(PCT 18 条、PCT 規則43、44)

出願人又は代理人 の書類記号 HC146701	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P99/04694	国際出願日 (日.月.年) 31.08.99	優先日 (日.月.年) 31.08.98
出願人 (氏名又は名称) 日立化成工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/304, 21/308, C23F1/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/304, 21/308, C23F1/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 5954997, A (CABOT CORP.) 9. 12 月. 1996 (09. 12. 96) & JP, 11-21546, A & EP, 846742, A2 & WO, 98/26025, A1	1-22
Y	JP, 8-83780, A (株式会社東芝) 26. 3月. 199 6 (26. 03. 96) 特許請求の範囲 & US, 5770095, A	1-22
A	JP, 7-233485, A (株式会社東芝) 5. 9月. 199 5 (05. 09. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 11. 99

国際調査報告の発送日

07.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 充

3P

.8916

電話番号 03-3581-1101 内線 3363



## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 9-55363, A (株式会社東芝) 25. 2月. 1997 (25. 02. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	JP, 9-184081, A (日本パーオキサイド株式会社) 15. 7月. 1997 (15. 07. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22

